Zur Bestimmung von Indig-Blau und Indig-Roth in natürlichem und synthetischem Indigo.

Von

Dr. W. F. Koppeschaar.

Wie bekannt war Berzelius der erste, welcher eine eingehende Untersuchung von Indigo ausgeführt hat.

Von Farbstoffen hat er, neben dem Indig-Blau, eine rothe Substanz, durch Ausziehen mit Alkohol, und eine braune, durch Ausziehen mit verdünnter Lauge, gefunden.

Um das Indig-Blau zu bestimmen, reducirte Berzelius den Indigo mit Eisenvitriol und Aetznatron und liess, nach dem Absitzen, ein aliquotes Volumen der Flüssigkeit sich an der Luft oxydiren. Der entstandene Niederschlag wurde auf ein tarirtes Filter gebracht, ausgewaschen und gewogen.

Berzelius hat aber dabei ganz übersehen, dass der so gewonnene Niederschlag kein reines Indigotin war, sondern nur ein raffinirter Indigo, welcher noch Indig-Roth und Indig-Braun enthält.

Nach Berzelius sind von vielen Chemikern verschiedene Methoden zur Untersuchung des Indigos publicirt worden, die aber meistens nur zur Bestimmung des Indig-Blau's dienen.

Alle diese Methoden lassen sich in zwei Gruppen theilen: in directe und indirecte, von welchen die directen Methoden den Vorzug verdienen, da man bei denselben vollkommen sicher ist, dass keine anderen Farbstoffe im Spiele sind.

So weit mir bekannt, existiren zwei directe Methoden, die colorimetrische und die gewichtsanalytische, bei denen das Indigotin in krystallisirtem Zustande aus einer alkoholischen Lösung von Indig-Weiss zur Abscheidung gelangt. Letzteres wird durch Reduction mit Traubenzucker und Aetznatron gewonnen.

Wie bekannt war früher zur Bereitung reinen Indigotins aus Pflanzenindigo folgende Methode die beste: Der sehr fein zerriebene Indigo wurde mit heissem wässrigem Alkohol übergossen und mit Traubenzucker und Aetznatronlauge reducirt, die klare Lösung wurde zum grössten Theile abgehebert und an der Luft ruhig stehen gelassen, wobei sich das Indigotin in gut entwickelten Krystallen abschied, während das Indig-Roth in Lösung blieb. Nach vollkommener Oxydation wurde das krystallisirte Indigotin auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Zur Erzielung absoluter Reinheit wurde das Product noch unter sehr geringem Druck sublimirt.

Aus dieser Darstellungsweise lässt sich eine directe Bestimmungsmethode ableiten, welche auf der Wägung des aus einem aliquoten Volumen der alkoholischen Lösung erhaltenen Indigotins beruht.

Für Handelsanalysen ist diese Methode zu kostspielig und zu zeitraubend, auch ist man nicht sicher, ob alles Blau reducirt wurde und gleichmässig in Lösung gegangen ist. Letzteres Bedenken kann fallen, wenn man den Indigo als Disulfonsäure mit Schwefelsäure in Lösung gebracht hat, wozu es sich empfiehlt den Indigo sehr fein zu zerreiben und mit viel Schwefelsäure einige Stunden auf 60 ° C. zu erwärmen.

Wird eine so erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen filtrirt, so bekommt man scheinbar eine sehr reine Flüssigkeit, deren Gehalt sich aber colorimetrisch nicht gut bestimmen lässt, da sie, zum Beispiel in dem Colorimeter von Laurent, gegen die Vergleichsflüssigkeit von reinem Indigotin schmutzig erscheint und den Punkt der gleichen Farbenintensität nicht festzustellen erlaubt.

Ueberblickt man die verschiedenen indirecten Bestimmungsmethoden, so wird man erkennen, dass dieselben keine vertrauenswürdigen Resultate liefern können.

Für Handelsanalysen ist die Titrationsmethode mit Chamäleonlösung vielfach im Gebrauch. Wie bekannt wird das Indig-Blau schneller oxydirt als die übrigen in Lösung gegangenen Substanzen, mit anderen Worten, es wird zuerst oxydirt; man besitzt aber keine Gewissheit, ob nicht auch ein geringer Theil der Verunreinigungen einen Verbrauch an Chamäleon veranlasst haben; weiter ist der Endpunkt der Titration sehr schwer zu erkennen, und wenn der Gehalt des Indigos an Indig-Roth einigermässen gross wird, ist die Methode ganz unbrauchbar.

Auch bei Bestimmung der Menge Sauerstoff, welche zur Oxydation eines aliquoten Volumens einer Indig-Weiss-Lösung erforderlich ist, welcher letztere man durch Reduction mit Hydrosulfit, Eisenvitriol, Traubenzucker, Zink, Aluminium etc. erhalten hat, bleibt man im Zweifel darüber, ob alles Indig-Blau in Lösung gelangt ist, und ob nicht auch andere Substanzen Sauerstoff zur Oxydation verbrauchten.

Aus Allem, was ich bisher besprochen habe, geht hervor, dass die colorimetrische Methode die sicherste ist, aber nur dann, wenn keine anderen Farbstoffe zugegen sind.

Dadurch, dass der Indigo in den letzten zwei Jahren ein ganz verändertes Product geworden ist, haben alle früheren Methoden ihre Brauchbarkeit verloren.

Früher wurde der Indigo fast ausschliesslich aus der Guatemala-Pflanze bereitet und enthielt nur sehr wenig Indig-Roth. In Folge der hohen Productionskosten und der niedrigen Preise des Indigos kann die empirische Methode der Indigobereitung aus dieser Pflanze auf Java und in britisch Indien nicht mehr beibehalten werden.

Es ist das Verdienst des Herrn van Lookeren Campagne, Professor der Landbauschule zu Wageningen, während eines vier und einhalbjährigen Aufenthaltes auf Java eine Methode der Indigobereitung gefunden zu haben, die es ermöglicht, mit dem synthetischen Indigo der badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein zu concurriren.

Nach dem Verfahren dieses Chemikers wird durch die warme und die kalte Bereitung aus der Natal-Pflanze eine gegen früher zwei- bis dreimal höhere Ausbeute erzielt, aber dadurch auch der ganze Charakter des Indigos verändert; der Gehalt an Indig-Roth ist ein viel höherer geworden und steigt zuweilen bis über 10 %.

In der Färberei schadet das Indig-Roth weder in der warmen noch in der kalten Küpe, und da es in beiden Küpen reducirt in Lösung kommt und an der Luft wieder zu Roth oxydirt wird, so wird die blaue Farbe, sowohl auf Wolle wie auf Baumwolle, nur schöner und nicht zum Nachtheil verändert.

In englisch Indien ist das Verfahren »Coventry« in Gebrauch gekommen. Der nach diesem Verfahren bereitete Indigo enthält ebenfalls viel Indig-Roth aber weniger Indig-Blau als die guten Javasorten. — In letzter Zeit hat die badische Anilin- und Soda-Fabrik auch synthetisches Indig-Roth in den Handel gebracht, welches aber nicht

identisch mit dem natürlichen Indig-Roth ist, und ungefähr 25 % Indigotin enthält.¹⁾ — Das Carmin des synthetischen Roth's ist leicht löslich in starker Kochsalzlösung, während das Carmin von natürlichem Indigo darin so gut wie unlöslich ist.

Früher genügte es im Indigo den Gehalt an Indig-Blau zu bestimmen, jetzt ist es nöthig auch die Bestimmung des Indig-Roth's auszuführen.

I. Colorimetrische Bestimmung von Indig-Blau in Indigosorten, welche wenig Indig-Roth enthalten.

Diese meine früher brauchbare Methode zur Bestimmung des Indigotins im Indigo, welcher aus der Guatemala-Pflanze bereitet war, muss jetzt wohl verlassen werden, ich möchte sie aber hier beschreiben, damit man den Unterschied zwischen ihr und der neuen Methode besser erkennen kann, welch' letztere bei Gegenwart von viel Indig-Roth zur Anwendung gelangt.

Nach meiner alten Methode werden 0,5 g des fein zerriebenen und ganz durchgeseihten Indigomusters in einem kleinen Kolben mit 25 cc reiner Schwefelsäure 6 Stunden bei höchstens 60 ° C. digerirt. Es empfiehlt sich, in den Kolben einige Granaten zu geben und ihn von Zeit zu Zeit umzuschütteln. Ueberschreitet man beim Lösen in Schwefelsäure die Temperatur von 60 ° C., so gelangen in Folge von Zersetzung mehr schmutzig gefärbte Verunreinigungen in die Lösung. Nach dem Abkühlen bringt man die Lösung in einen 250 cc fassenden Messkolben, spült mit Wasser alles Blau in denselben und füllt nach vollständigem Erkalten zur Marke auf. Um die Flüssigkeit gut mischen zu können, bringt man sie in einen grösseren Kolben oder in ein Becherglas, mischt hier gründlich und filtrirt. Das zuerst Durchgehende wird verworfen und erst das später erhaltene Filtrat für die Untersuchung verwandt.

Die Anwendung der relativ grossen Menge Schwefelsäure beim Auflösen des Indigos ist nothwendig, weil viele Verunreinigungen in viel Schwefelsäure enthaltendem Wasser unlöslicher sind als in Wasser, welches wenig Schwefelsäure enthält.

Von dem Filtrate werden 25 cc in einem Becherglase mit 75 cc einer gesättigten Chlornatriumlösung vermischt. Der präcipitirte Indigo-

¹⁾ Vielleicht ein mechanisches Gemisch.

Carmin, das disulfonsaure Natriumsalz, welches so gut wie unlöslich in starker Chlornatriumlösung ist, wird auf ein Filter gebracht. Das Becherglas wird mit der durchgelaufenen, schwach gefärbten Flüssigkeit gut nachgespült, die Spülwasser werden ebenfalls durch das Filter gegossen, und das Filter wird zuletzt mit gesättigter Chlornatriumlösung ausgewaschen. Der Verlust an Indigo-Blau ist dabei gleich Null.

Der auf dem Filter befindliche Indigo-Carmin wird hierauf durch Aufspritzen von kochend heissem Wasser in einen 500 cc fassenden Messkolben gelöst, und das Filter so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis es keine blaue Färbung mehr zeigt. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt und die prächtig blaue Flüssigkeit gut durchgeschüttelt. In dieser Lösung wird das Indig-Blau mit dem Colorimeter von Laurent bestimmt. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine reine Indigotinlösung, welche 0,1 g Indigotin im Liter enthält.

Da nach dem oben beschriebenen Gange alle schmutzig gefärbten Verunreinigungen entfernt wurden und die Carminlösung an Farbe eben so rein ist wie die Vergleichslösung des Indigotins, kann die Bestimmung mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden.

II. Bestimmung von Indig-Blau und Indig-Roth in natürlichem und synthetischem Indigo.

Die Bestimmung dieser beiden Körper beruht auf der Löslichkeit von Indig-Roth und Indig-Braun in Eisessig, worin das Indig-Blau unlöslich ist. Wird die vom ungelöst gebliebenen Indig-Blau abfiltrirte Lösung mit Wasser verdünnt oder theilweise neutralisirt, so scheiden sich Indig-Roth und Indig-Braun wieder aus.

Zur Ausführung der Untersuchung werden 0,5 g der gut gemischten und fein gepulverten Probe in einem Erlenmeyer'schen Kolben von 8—9 cm Durchmesser mit 100 cc Eisessig übergossen und eine Stunde lang auf dem Wasserbad bei 100° erhitzt. Der Kolben wird dabei mit einem Kork lose verschlossen gehalten und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt.

Man legt hierauf den Kolben in die Höhlung eines Holzklotzes und zwar so schief, dass die Flüssigkeit bis in den Hals des Kolbens ragt und lässt in dieser Lage erkalten. Wenn sich alles Ungelöste klar abgesetzt hat, was nach Verlauf einer Stunde der Fall ist, wird filtrirt. Als geeignetes Filtrirmaterial hat sich bei meinen Untersuchungen ausgeglühter, wolliger Asbest bewährt.

Zur Filtration verwendet man einen Trichter von 8 cm Durchmesser, bringt an das untere Ende des Trichterstieles einen Stopfen von Glaswolle, füllt den Stiel hierauf bis circa 1 cm unter den conischen Theil des Trichters mit abgesiebten, sandkorngrossen Bimssteinstückchen und bedeckt diese mit einer Lage des Filtrirmaterials, welche man mit einem Glasstabe sanft andrückt.¹⁾

Beim Filtriren muss man sehr vorsichtig verfahren, damit kein ungelöst gebliebener Indigo in den Trichter gelangt. Man giesst anfangs nicht mehr als die Hälfte der Flüssigkeit aus dem Kolben in den Trichter ab, bedeckt diesen mit einem Uhrglas und lässt die Flüssigkeit vollständig abtropfen, hierauf giesst man den übrigen Theil vorsichtig auf den Trichter, bis eben ein wenig Indigo mitfliesst.

Enthält die zu untersuchende Indigoprobe wenig Indig-Roth, was sich schon an der Intensität der Farbe erkennen lässt, so kann die in dem Kolben zurückbleibende Flüssigkeit, die ungefähr 6 cc beträgt, vernachlässigt werden, da die in derselben enthaltene geringe Menge Indig-Roth keinen störenden Einfluss auf die colorimetrische Bestimmung des Indig-Blau's ausübt. Im anderen Falle bringt man noch etwas Eisessig in den Kolben, lässt wieder absitzen und giesst die Flüssigkeit so gut wie möglich in den Trichter ab. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Indig-Roth's.

Die in den Trichterstiel gegebenen Bimssteinstückchen haben den Zweck, etwa in den Trichter gelangtes Indig-Blau erkennen zu lassen.

Wenn alle Flüssigkeit aus dem Trichter abgelaufen ist, entfernt man die Glaswolle und den Bimsstein, setzt den Trichter umgekehrt auf den Kolben, stösst den Asbest mit Hülfe eines Glasstabes rasch in den Kolben und spült schliesslich den Trichter mit 50 cc reiner Schwefelsäure in den Kolben ab.

Nach zweistündigem Erwärmen des Kolbeninhaltes auf 70 ° C. unter öfterem Umschütteln ist alles Indig-Blau vollkommen sulfonirt, die im Kolben zurückgebliebene geringe Menge Eisessig beeinträchtigt die Sulfonirung nicht.

Die schwefelsaure Lösung bringt man in einen 250 cc fassenden Messkolben, spült gut aus, lässt erkalten, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtrirt die Lösung ab.

¹⁾ Die bekannte Firma Schleicher & Schüll in Düren beschäftigt sich mit der Herstellung von Filtern aus Asbestpapier, welche in Folge der grösseren filtrirenden Oberfläche ein besseres Filtrirmaterial darstellen werden.

25 cc des Filtrates werden auf 500 cc verdünnt und in dieser Flüssigkeit wird das Indig-Blau colorimetrisch bestimmt. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine reine Indigotinlösung, welche 0,1 g Indigotin im Liter enthält.

Zur Bereitung dieser Lösung ist es nicht mehr nöthig, krystallisirtes Indigotin anzuwenden. Viel bequemer ist es, den reinen Indigo der badischen Anilin- und Soda-Fabrik mit Eisessig bei 100° C. zu behandeln, die Masse nach dem Erkalten auf ein gehärtetes Filter zu bringen, mit Eisessig auszuwaschen, zu trocknen und dieses Product für die Normallösung zu verwenden.

Zur colorimetrischen Bestimmung bediene ich mich nicht des Laurent'schen Apparates, sondern des in Figur 1 auf Seite 8 abgebildeten von mir construirten Colorimeters, welches dem von Salleron angegebenen ¹⁾ nachgebildet ist.

Den wesentlichen oberen Theil des Laurent'schen Apparates L habe ich, wie aus der Figur ersichtlich ist, horizontal an der Rückseite eines auf der anderen Seite offenen hölzernen Kastens angebracht, welcher innen mit weissem Papier beklebt ist. Bei A befindet sich ein aus gleich starken Glasplatten hergestelltes Gefäss mit parallelen Wänden, welches durch eine Glasplatte in zwei gleich grosse Abtheilungen a und b getheilt ist. In die Abtheilung b bringt man 25 cc der Normal-Indigolösung und in die Abtheilung a die Lösung der zu untersuchenden Probe. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht beträgt 15 mm. Zur Ausführung der Untersuchung sind gute Augen und gutes weisses Licht unentbehrlich.

In der Regel wird die zu untersuchende Probelösung in a heller als die Normallösung in b sein. Man lässt nun aus der graduirten Bürette B so lange Wasser zu der dunkleren Lösung fliessen, bis beide Flüssigkeiten gleiche Färbung zeigen. Nach jedem Wasserzusatz aus der Bürette wird die Mischung des Wassers mit der Indigolösung durch Einblasen von Luft mittelst der Vorrichtung C bewirkt. Um die Bürette B nach rechts oder links drehen zu können, ohne den Bürettenhalter f losszuschrauben zu müssen, habe ich unter denselben an dem senkrechten Stab einen kupfernen Ring d mit Schraube angebracht. Derselbe ist an dem Stab verschiebbar und gestattet den Bürettenhalter in beliebiger Höhe festzuhalten.

Die Construction des Colorimeters erlaubt die Einschaltung eines zweiten Glasgefässes hinter A, welches man mit einer dem Blau oder

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 11, 302 (1872).

Roth complementär gefärbten Flüssigkeit füllt, wodurch der gleiche Zweck erreicht wird wie mit der »Teinte sensible« des Sacharometers von Soleil.

Es ist mir wegen Mangels an Zeit noch nicht gelungen, für das Indig-Blau eine complementär gefärbte Substanz zu finden. Eine Lösung von neutralem chromsauren Kali hat mir bis jetzt gute Dienste geleistet.

Fig. 1.

Zur Bestimmung des Indig-Roth's werden von der in oben beschriebener Weise erhaltenen unreinen essigsauen Lösung 5, 10 oder

25 cc in einem Becherglase theilweise mit Aetznatronlauge neutralisirt. Für je 5 cc der Eisessiglösung sind 12 cc einer 20 procentigen Lauge erforderlich. Man lässt eine Viertelstunde stehen, bringt den Niederschlag auf ein kleines Filter und wäscht ihn, um das Indig-Braun zu entfernen, mit 5 procentiger Natronlauge aus. Um dem Filter seine ursprüngliche Festigkeit wieder zu geben, wird es zuletzt noch mit 2 procentiger Essigsäure gewaschen.

Nach dem Trocknen bringt man das Filter sammt Niederschlag in einen Messkolben von 50 cc Inhalt, fügt Eisessig hinzu und befördert durch kräftiges Schütteln die Lösung des Indig-Roth's. Die Lösung des reinen Indig-Roth's in Eisessig besitzt eine prachtvolle Farbe.

Die colorimetrische Bestimmung des Indig-Roth's wird in gleicher Weise wie die des Indig-Blau's ausgeführt. Als Normal-Lösung verwendet man eine Lösung von reinem Indig-Roth in Eisessig, welche im Liter 50 mg Indig-Roth enthält; an Stelle des Wassers dient zum Verdünnen natürlich Eisessig.

Zur Bereitung von reinem natürlichem Indig-Roth erhitzt man sehr fein geriebenen Java-Indigo, dargestellt nach dem Verfahren von »van Lookeren Campagne, warme Bereitung«, oder Bengal-Indigo, dargestellt nach dem Verfahren »Coventry«, auf dem Wasserbade mit Eisessig oder mit Eisessiglösungen des Indig-Roth's von früheren Analysen. Nach dem Abkühlen filtrirt man in ein grosses Becherglas und verdünnt mit viel Wasser.

Wenn der Indig-Braun enthaltende Niederschlag sich abgesetzt hat, wird decantirt, hierauf der Niederschlag auf einem gehärteten Filter gesammelt und mit Natronlauge gut ausgewaschen.

Durch Sublimation unter niedrigem Druck lässt sich das Indig-Roth leicht reinigen.

Enthält die zu untersuchende Indigoprobe mehr als 10 % Indig-Roth, was man bei dem Vergleich mit der Normallösung im Colorimeter leicht erkennen kann, so muss die Lösung der Probe mit einem gleichen Volumen Eisessig verdünnt werden. Ist der Gehalt der Probe an Indig-Roth sehr gering, so nimmt man 10 oder 25 cc der unreinen Lösung in Arbeit, oder man verdünnt die Vergleichslösung mit dem gleichen Volumen Eisessig. Diese Aenderungen der Concentrationen sind natürlich bei der Berechnung der Resultate zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung des Indig-Roth's in »reinem Indigo« oder in synthetischem Indig-Roth verwendet man ebenfalls eine 50 mg reines Indig-Roth im Liter enthaltende Normallösung.

Das reine synthetische Indig-Roth wird auf die gleiche Weise aus käuflichem synthetischem Roth dargestellt, wie oben angegeben; die Reinigung mit Natronlauge ist hierbei überflüssig.

Zur Bestimmung des Indig-Roth's in dem käuflichen, Indig-Blau enthaltenden synthetischen Roth der badischen Anilin- und Soda-Fabrik werden nur 0,1 g in Arbeit genommen, da sich bei Anwendung von mehr Substanz beim Abkühlen viel Indig-Roth wieder abscheiden würde.

Die Genauigkeit meiner Methode ist sehr abhängig von der Schärfe der Augen. Die von mir bei meinen Untersuchungen beobachteten Differenzen bewegen sich für die Bestimmung von Indig-Blau zwischen 0,2 und 0,8 %; für die Bestimmung von Indig-Roth sind sie viel geringer.

Versuche über die gewichtsanalytische Bestimmung von Indig-Blau und Indig-Roth im synthetischen Indigo konnte ich wegen Mangel an Zeit nicht ausführen. Für beide Producte ist eine gewichtsanalytische Bestimmung leicht möglich und vielleicht bequemer als die colorimetrische. Das Gleiche gilt für die Bestimmung von Indig-Roth im natürlichen Indigo, während zur Bestimmung von Indig-Blau nur die colorimetrische Untersuchung von Werth ist, da hier nur die Farbe entscheidet.

Haag, Juli 1898.

Ueber die Ursachen der Ranzigkeit der Butter.

Von

Dr. Carl Amthor.

Es ist bis jetzt nicht gelungen einwandfrei die Ursachen festzustellen, welche die Ranzigkeit der Butter bedingen, das heisst einen zahlenmässigen Ausdruck zu finden, welcher es erlaubt eine Butter, abgesehen von der organoleptischen Prüfung, als ranzig, beziehungsweise verdorben zu bezeichnen.

Köttstorfer¹⁾ wollte durch Bestimmung der freien Säuren einen zahlenmässigen Ausdruck für die Ranzigkeit gewinnen. Er nahm ohne

¹⁾ Diese Zeitschrift 18, 199, 431 (1879).